

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **2001-277265**

(43) Date of publication of application : **09.10.2001**

(51) Int.Cl.

B29C 41/12  
C08G 73/10  
C08K 3/04  
C08L 79/08  
// B29K 79:00  
B29L 23:00

(21) Application number : **2000-094414**

(71) Applicant : **UNITIKA LTD**

(22) Date of filing : **30.03.2000**

(72) Inventor : **MIKI NORIHIKO**

**IMAMURA SHIGEKI**

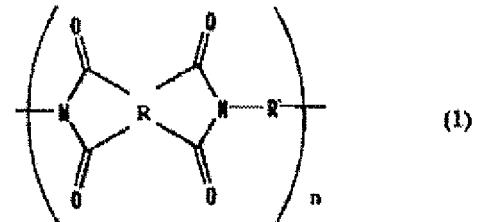
**ECHIGO YOSHIAKI**

## (54) POLYIMIDE SEAMLESS TUBE AND METHOD FOR PREPARING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide seamless tube which is thick and has less tolerance in thickness and has good physical properties and to provide a method for easily preparing this tube.

SOLUTION: The polyimide seamless tube comprising a polyimide resin shown by general formula (1) and whose thickness is at least 80  $\mu\text{m}$  and whose tolerance in thickness is at most 10  $\mu\text{m}$  is provided. This polyimide seamless tube is prepared by molding a polyimide precursor solution which is changed to a polyimide shown by general formula (1) (wherein R is a tetra-valent aromatic residue and R' is a bivalent aromatic residue and n is an integer of 1-20) and calcining it.



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-277265

(P2001-277265A)

(43)公開日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 B 29 C 41/12  
 C 08 G 73/10  
 C 08 K 3/04  
 C 08 L 79/08  
 // B 29 K 79:00

識別記号

F I  
 B 29 C 41/12  
 C 08 G 73/10  
 C 08 K 3/04  
 C 08 L 79/08  
 B 29 K 79:00

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)  
 4 F 2 0 5  
 4 J 0 0 2  
 4 J 0 4 3  
 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-94414(P2000-94414)

(22)出願日

平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 三木 規彦

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 今村 茂樹

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 越後 良彰

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドシームレスチューブ及びその製造方法

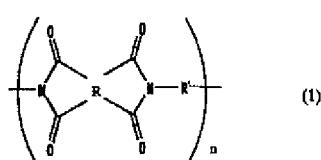
(57)【要約】

【課題】 厚くて厚み公差が少なく、良好な物性を有するポリイミドシームレスチューブの提供、及びこのチューブを容易に製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)に示すポリイミド樹脂からなり、厚みが80 μm以上であり、厚み公差が10 μm以下であるポリイミドシームレスチューブ。このポリイミドシームレスチューブは、イミド化すると一般式

(1)に示すポリイミドとなるポリイミド前駆体溶液を成形し、焼成することによって製造される。

【化1】

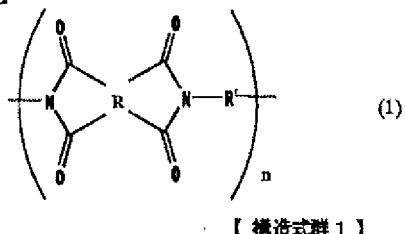


〔式中、Rは4価の芳香族残基を示し、R'は2価の芳香族残基を示し、nは1～20の整数を示す。〕

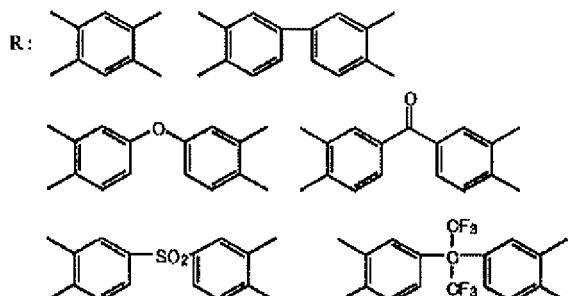
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)に示すポリイミド樹脂からなり、厚みが80μm以上であり、厚み公差が10μm以下であることを特徴とするポリイミドシームレスチューブ。

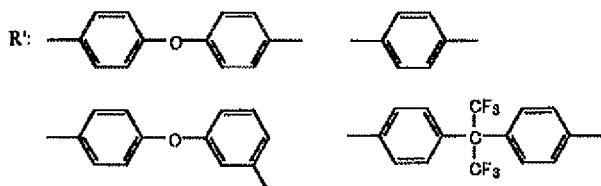
## 【化1】



## 【構造式群1】



## 【構造式群2】



【請求項3】 カーボンブラックを0.1~5質量%含有していることを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

【請求項4】 下記一般式(2)に示すカルボン酸と下記一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が30質量

\* [式中、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4つのカルボニル基は、R基中の異なる炭素原子に直接連結しており、4つのうちの2つずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合しており、R'は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示し、nは1から20の整数を示す。]

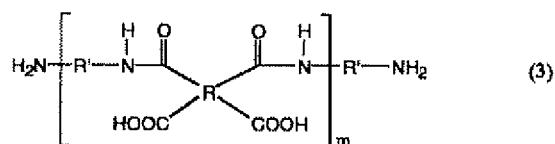
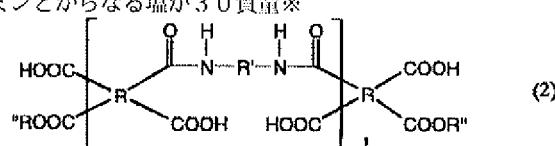
【請求項2】 R及びR'がそれぞれ下記の構造式群1及び構造式群2より選ばれる1種類以上よりなるものであることを特徴とする請求項1記載のポリイミドシームレスチューブ。

## 【化2】

10

30※%以上溶質として溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、焼成することを特徴とする、請求項1記載のポリイミドシームレスチューブの製造方法。

## 【化3】



[式中、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4つのカルボニル基は、R基中の異なる炭素原子に直接連結しており、4つのうちの2つずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合しており、R'は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示し、R"は水素又は炭素数7以下の

1価の有機基を示し、1は0~20の整数を示し、mは0~20の整数を示し、1+mは1~20である。]

## 【発明の詳細な説明】

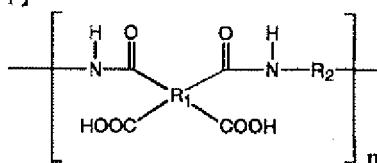
## 【0001】

【発明の属する技術分野】ポリイミドは、エレクトロニクス分野への応用に有用なものであり、半導体デバイス

上への絶縁フィルムや保護コーティング材として用いられている。特に全芳香族ポリイミドは、その優れた耐熱性、機械的特性、電気的特性から、フレキシブル回路基板や集積回路等において高密度化、多機能化等に大きく貢献している。このように、微細な回路の層間絶縁膜や保護膜を形成させる場合、ポリイミド前駆体溶液が用いられてきた。このようなポリイミド前駆体溶液として、下記一般式に示すポリアミド酸の溶液が知られている。

【0002】

【化4】



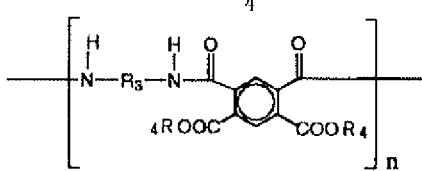
R1、R2: 芳香族残基

【0003】これらポリアミド酸溶液は、溶媒中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させることにより製造されるもので、例えば特公昭36-10999号公報、特開昭62-275165号公報、特開昭64-5057号公報、特公平2-38149号公報、特公平2-38150号公報、特開平1-299871号公報、特開昭58-122920号公報、特公平1-34454号公報、特開昭58-185624号公報、Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews Vol.11 P.199 (1976)、米国特許第4238528号明細書、特公平3-4588号公報、特公平7-30247号公報、特開平7-41556号公報、特開平7-62095号公報、特開平7-133349号公報、特開平7-149896号公報、特開平6-207014号公報、特公平7-17870号公報、特公平7-17871号公報、IBM Technical Disclosure Bulletin Vol.20 No.6 P.2041 (1977) 等に開示されているように、溶媒として非プロトン系極性溶媒を用いるものや、特開平6-1915号公報に開示されているように、溶媒として水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒を用いるものなど、種々の溶液が提案されている。

【0004】また、ポリイミド前駆体溶液における溶質としてポリアミド酸以外にも種々のポリマーが知られている。例えば、Macromolecules Vol.22 P.4477 (1989) やPolyimides and Other High Temperature Polymers. P.45 (1991)には、下記一般式に示すポリアミド酸エステルが開示されており、

【0005】

【化5】

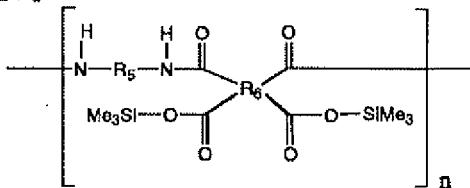
R3: 芳香族残基  
R4: 脂肪族残基

【0006】Macromolecules Vol.24 P.3475 (1991)には、下記一般式に示すポリアミド酸トリメチルシリルエ

10 テルが開示されており、

【0007】

【化6】

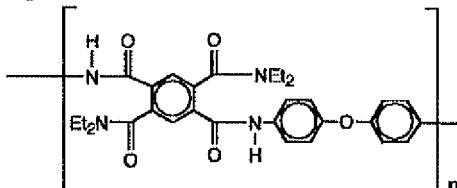
R5, R6: 芳香族残基  
Me: メチル基

20

【0008】Journal of Polymer Science Part B Vol. 8 P.29 (1970)、Journal of Polymer Science Part B Vol.8 P.559 (1970)、日本化学会誌 Vol.1972 P.1992、Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition Vol.13 P.365 (1975)には、下記式に示すポリアミド酸ビス(ジエチルアミド)が開示されている。

【0009】

【化7】



Et: エチル基

【0010】上述したこれらポリイミド前駆体はいずれも高重合度のポリマーの溶液である。これらポリマー溶液からポリイミド塗膜を得る際は、一般的にはこのポリマー溶液を銅、ガラス等の基材上にコーティングし、加熱することにより溶媒の除去及びイミド化を行いポリイミド塗膜を得る。

【0011】しかしながら、この高重合度のポリマー溶液をコーティングする場合には、膜厚を厚くするためには、溶質濃度を高めると溶液の粘度が高くなり、塗工できなくなってしまうという問題があった。またその重合度故に塗工可能な溶液の粘度とするためには、溶質濃度を低くしなければならないという問題もある。またたとえ厚く塗工できたとしても、機械的、熱的特性に優れた塗膜やフィルムが得られないという問題があった。さらに、ポリマー溶液は長期の保存に耐え難く、その重合度

40

50

5  
を維持しつつ長期間保存することは極めて困難であった。

【0012】近年、ポリイミドはコーティング用途の他にも様々な構造材としても用いられるが、厚みの薄い部材には特開平5-271539号公報に開示されているようなポリイミド前駆体粉体を用いた圧縮成型法は遙さず、ポリイミド前駆体溶液をキャスティング加工する手法が好適である。OA用品分野で近年注目されているポリイミド部材にシームレス熱定着用チューブがあるが、これもまた熱効率、柔軟性の面から厚みが厚くなることは好ましくなく、しかしながらある一定値以上の機械的特性が必要とされることから、あまり薄化することも好ましくない。この熱定着チューブの厚みは熱効率の面から120  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、機械特性の面からは80  $\mu\text{m}$ 以上が好ましいが、前記したポリイミド前駆体溶液では溶質濃度が低いため、金型の内面あるいは外面に塗工する手法では一段階でこの厚みを得ることは困難であり、加熱された回転ドラム内でキャスティングする手法では成形に長時間を要するため生産効率が低く、得られるポリイミドチューブは非常に高価となる。金型上に複数回ポリイミド前駆体を塗工した上で、長時間かけて穏やかにイミド化することによっても膜厚が厚いシームレスチューブは得られるが、前述のように高価となる上、塗り重ねる際に界面に目視上確認できないレベルの気泡が混入し、熱伝導性などの面で好ましくない影響が現れる。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記状況に鑑み、本発明の課題は、厚くて厚み公差が少なく、良好な物性を有するポリイミドシームレスチューブの提供、及びこのようポリイミドシームレスチューブを容易に製造する方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のモノマーを組み合わせれば、重合体でなくともそれらモノマーを含む溶液から、良好な物性を有する膜厚の厚いポリイミド塗膜が

10

20

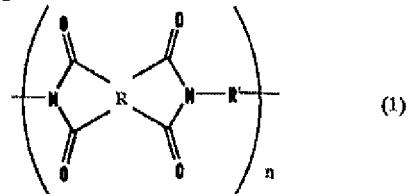
30

得られることを見い出した。すなわち、後述する一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンとからなるモノマーの塩を含有するポリイミド前駆体溶液は、モノマーの塩を高濃度で溶解しており、この溶液からは高強度のポリイミド塗膜が得られるとの知見を得、これらの知見に基づいて、本発明に到達したものである。かかる知見は、従来、ポリイミド前駆体溶液を構成するポリイミド前駆体が高重合度のものしか知られていなかったことに鑑みれば全く驚くべき知見である。

【0015】すなわち、本発明の要旨は、第1に、一般式(1)に示すポリイミド樹脂からなり、厚みが80  $\mu\text{m}$ 以上であり、厚み公差が10  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするポリイミドシームレスチューブである。

#### 【0016】

##### 【化8】



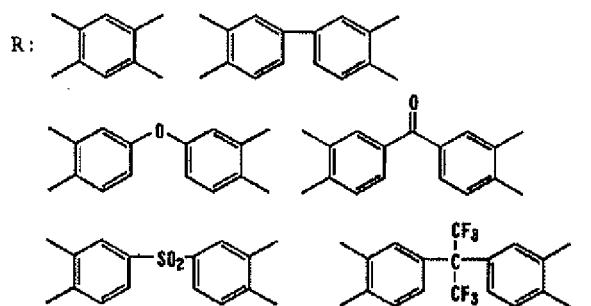
【0017】【式中、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4つのカルボニル基は、R基中の異なる炭素原子に直接連結しており、4つのうちの2つずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合しており、R'は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示し、nは1～20の整数を示す。】

【0018】このポリイミドシームレスチューブにおいて、R及びR'がそれぞれ下記の構造式群1及び構造式群2より選ばれる1種類以上よりなるものであることは、好ましい態様のポリイミドシームレスチューブである。

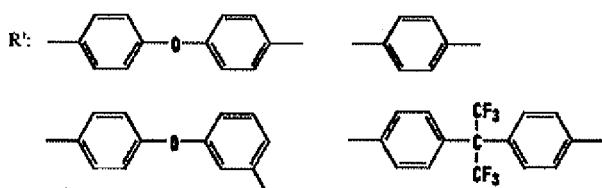
#### 【0019】

##### 【化9】

## 【発明特許】

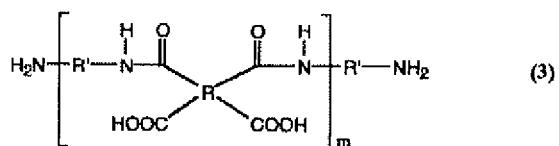
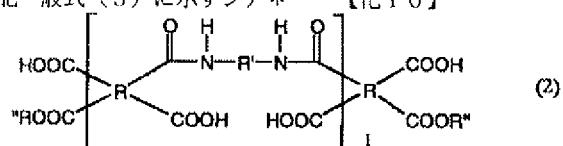


## 【発明特許△】



【0020】また、このポリイミドシームレスチューブにおいて、カーボンブラックを0.1~5質量%含有することは、好ましい態様のポリイミドシームレスチューブである。

【0021】また、本発明の第2の要旨は、下記一般式(2)に示すカルボン酸と下記一般式(3)に示すジア\*



【0023】式中、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4つのカルボニル基は、R基中の異なる炭素原子に直接連結しており、4つのうちの2つずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合しており、R'は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示し、R"は水素又は炭素数7以下の1価の有機基を示し、1は0~20の整数を示し、mは0~20の整数を示し、1+mは1~20を示す。】

【0024】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。まず、本発明で用いる用語について説明する。

(1) ポリイミド

ポリマー鎖の繰り返し単位の80モル%以上がイミド構造を有する有機ポリマーをいう。そして、この有機ポリマーは耐熱性を示す。

(2) ポリイミド前駆体

\* ミンとからなる塩が30質量%以上溶質として溶解しているポリイミド前駆体溶液を成形し、焼成することを特徴とする、ポリイミドシームレスチューブの製造方法である。

【0022】

【化10】

加熱又は、化学的作用により閉環してポリイミドとなる有機化合物をいう。ここで、閉環とはイミド環構造が形成されることをいう。

(3) ポリイミド前駆体溶液

ポリイミド前駆体が溶媒中に溶解しているものである。ここで溶媒とは、25℃で液状の化合物をいう。

40 (4) 溶質濃度

溶液中に占めるポリイミド前駆体の質量割合を百分率で表した数値である。

【0025】(5) シームレスチューブ

管状物であり、目視上継目が確認されないだけでなく、折り曲げ特性、引っ張り特性の特異点が管状物の長手方向に線状に連続していないものをいう。

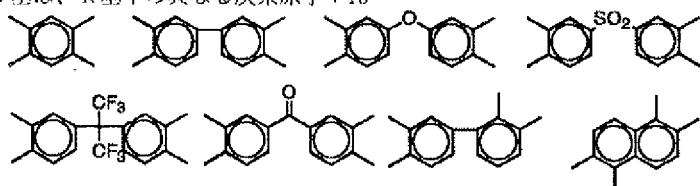
(6) ポリイミドチューブの厚み

株式会社ミツトヨ製デジマチックマイクロメーターを用い、ポリイミド被膜の厚みを10箇所で測定し、その平均値として求めたものである。

## (7) 厚み公差

前記(6)のシームレスチューブの厚みに対する数値のばらつきをいい、公差  $10 \mu\text{m}$  は測定により得られた個々の値が平均値に対して  $\pm 10 \mu\text{m}$  の範囲にあることをいう。

【0026】さらに本発明について説明する。本発明のポリイミドシームレスチューブは、一般式(1)に示すポリイミド樹脂からなり、一般式(1)において、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4つのカルボニル基は、R基中の異なる炭素原子\*10



【0029】さらに、これらのうち前記した構造式群1のもののうち一種以上を選ぶことが、力学物性、成形性、耐薬品性の面からは好ましい。一般式(2)において、R'としては、例えば下記に示す2価の芳香族残基 20

\*に直接連結しており、4つのうちの2つずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合している。R'は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示し、nは1~20の整数を示す。

【0027】一般式(1)において、Rとしては、例えば下記に示す4価の芳香族残基が挙げられ、これらのうち1種以上が選ばれる。

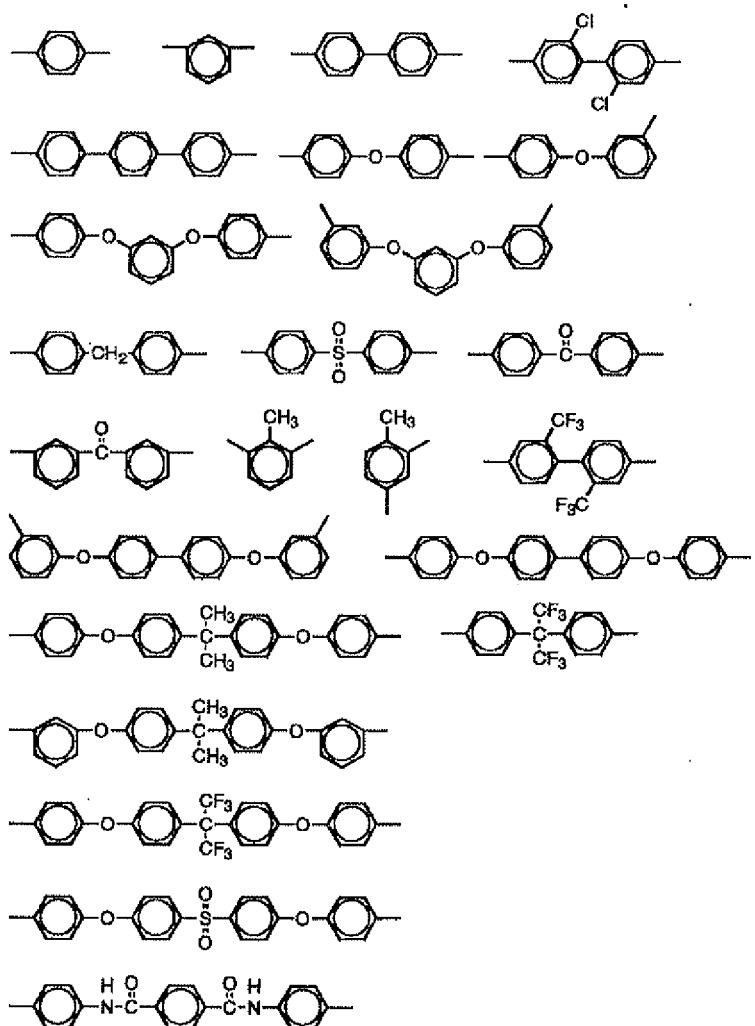
【0028】

【化11】

が挙げられ、これらのうち1種以上が選ばれる。

【0030】

【化12】



【0031】さらに、これらのうち前記した構造式群2のもののうち一種以上を選ぶことが、力学物性、成形性、耐薬品性の面からは好ましい。

【0032】本発明のポリイミドシームレスチューブは、厚みが80μm以上であり、好ましくは90μm以上である。500μm以上になると製造上の操作性が極めて低く、チューブの柔軟性が失われるので、厚みの上限は500μm未満にすることが好ましい。また厚み公差は10μm以下、好ましくは5μm以下である。10μmを超えると正確な画像形成に支障をきたす恐れがある。

【0033】また、本発明のポリイミドシームレスチューブには導電性を発現させて帶電性等の問題を解決するためにカーボンブラックを含有させることが好ましい。含有量は目的とするポリイミドシームレスチューブの物性やカーボンブラックの種類によっても異なるが0.1～5質量%含有させることが好ましい。安定的に導電性を発現させるためには2～4質量%がより好ましい。カーボンブラック含有量が0.1質量%未満では導電性の

発現効果が発揮されず、5質量%を超えると破断強度など機械的物性が低下することがある。

【0034】本発明で用いられるポリイミド前駆体溶液は、一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が溶質として溶媒中に溶解している。一般式(2)及び一般式(3)において、R及びR'はそれぞれ前述したとおりであり、R"は水素又は炭素数7以下の1価の有機基を示し、1価の有機基は後述するアルコールに起因する基が挙げられる。また、1は0~20の整数を示す。mは0~20の整数を示す。

【0035】本発明において、溶媒としては一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンからなる塩を溶かす溶媒であればいかなる溶媒も用いることができる。溶媒としては、例えば、非プロトン系極性溶媒、エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物等が挙げられる。

【0036】非プロトン系極性溶媒としてはN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサ

メチルフォスフォラミド等が挙げられ、エーテル系化合物としては2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブロキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられ、水溶性アルコール系化合物としてはメタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジアセトンアルコール等が挙げられ、上記各化合物を単独、もしくは二種以上を混合して用いることができる。このうち特に好ましい例としては、単独溶媒としてN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、混合溶媒としては、N-メチルピロリドンとジエチレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドンとメタノール、N-メチルピロリドンと2-メトキシエタノール等の組み合わせが挙げられる。

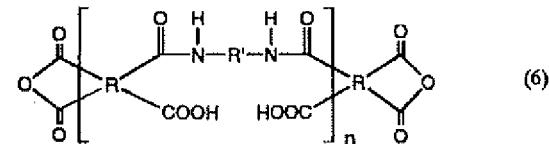
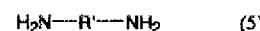
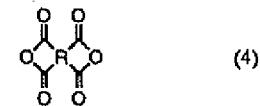
【0037】本発明におけるポリイミド前駆体溶液のポリイミド前駆体の濃度は、30質量%以上が好ましい。35質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましい。

【0038】また、ポリイミド前駆体溶液の粘度は、100ポイズ以上が好ましく、250ポイズ以上がより好ましく、500ポイズ以上がさらに好ましい。本発明におけるポリイミド前駆体溶液は、一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すジアミンとからなる塩が溶質として溶媒中に溶解しているものであり、一般式(1)に示すカルボン酸の溶液を合成する際には、モナマー及び溶媒の混合順序はどんな順序にしてもよい。また、一般式(3)に示すジアミンを添加する方法は、前記カルボン酸溶液に攪拌下、個体のままか、もしくは溶液にして添加する。

【0039】次に、本発明で用いるポリイミド前駆体溶液を得るための好ましい製造方法を、溶媒として非プロトン系極性化合物を用いた場合について述べる。非プロトン系極性化合物中で、下記一般式(4)に示すテトラカルボン酸二無水物と一般式(5)に示すジアミンを反応させ、一般式(6)に示すカルボン酸二無水物を生成させる。このときの反応温度は、-30~70℃が好ましく、-20~40℃がより好ましい。ついで、この反応溶液に水又はアルコールを加えて、カルボン酸二無水物の末端の酸無水物基と反応させて、一般式(2)に示すカルボン酸を生成させる。このときの反応温度は、0~80℃が好ましく、20~70℃がより好ましい。また、この際、必要に応じてジメチルアミノエタノールなどを触媒として用いても良い。さらに、この反応溶液に一般式(3)に示すジアミンを添加する。

【0040】

【化13】

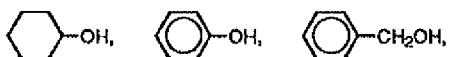


【0041】一般式(6)に示すカルボン酸二無水物を生成させるための一般式(4)に示すテトラカルボン酸二無水物と一般式(5)に示すジアミンとの反応割合は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対してジアミン0.1~0.95モルが好ましく、より好ましくは0.45~0.9モルである。テトラカルボン酸二無水物1モルに対しジアミンが0.1モル未満でも、0.95モルを超えると、一般式(6)に示すカルボン酸二無水物が得にくくなる。また、カルボン酸二無水物の酸無水物基と反応させる水又はアルコールの添加量は、末端の酸無水物基と同モル量又は多少過剰量が好ましい。ここで用いるアルコールとしては、次に示すものが挙げられ、好ましいものとしては、メチルアルコール及びエチルアルコールが用いられる。

【0042】

【化14】

15  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  
 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ ,



【0043】また、一般式(3)に示すジアミンは次のようにして調製される。すなわち、溶媒中で一般式

(4)に示すカルボン酸二無水物と一般式(5)に示すジアミンを反応させて、一般式(3)に示すジアミンを得る。一般式(4)に示すテトラカルボン酸二無水物と一般式(5)に示すジアミンとの反応割合は、ジアミン1モルに対してテトラカルボン酸二無水物0.1~0.95モルが好ましく、より好ましくは0.45~0.9モルである。ジアミン1モルに対しテトラカルボン酸二無水物ジアミンが0.1モル未満でも、0.95モルを超えて、一般式(3)に示すジアミンが得にくくなる。このときの反応温度は、-30~70°Cが好ましく、-20~40°Cがより好ましい。

【0044】一般式(3)に示すジアミンの添加量は前記のようにして得られた一般式(2)で示されるカルボン酸1モルに対して、一般式(3)に示すジアミン0.95~1.05モル、より好ましくは0.97~1.03モルである。一般式(3)に示すジアミンの添加割合が、0.95~1.05モルの範囲外では目的とする塩が得られにくくなる傾向にある。このときの温度は、-30~120°Cが好ましく、-20~80°Cがより好ましい。

【0045】さらに、本発明で用いるポリイミド前駆体溶液には、必要に応じて例えば、有機シラン、顔料及び金属粒子のような充填剤、摩減剤、誘電体、潤滑剤等の他公知の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。また、他の重合体や例えば水不溶性のエーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル、ハ\*

\* ロゲン化炭化水素類、炭化水素類等の溶媒を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができ、これから得られるポリイミドシームレスチューブにはこれらの成分が含まれる。

【0046】また、ポリイミド前駆体溶液からポリイミドシームレスチューブを得るには、ポリイミド前駆体溶液を成形し、焼成する。成形は常法によって成形することができるが、例えば、ポリイミド前駆体溶液に適宜離形成分を添加し、これを金型上に塗工し、加熱してイミド化することが好ましい。焼成、すなわちイミド化の条件は、200°C以上、好ましくは250°C以上、より好ましくは300°C以上で5分間以上、好ましくは30分間以上加熱する。

#### 【0047】

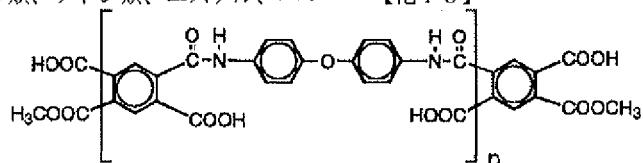
【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0048】実施例1

ジアミノジフェニルエーテル9.59g(47.9mmol)を、N,N-ジメチルアセトアミド41.7gに溶解し、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物11.6(53.2mmol)を1分間で加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0.51g(15.9mmol)及びジメチルアミノエタノール0.026gを加え、70°C湯浴中で2時間攪拌し、下記式に示すカルボン酸を得た。

#### 【0049】

##### 【化15】



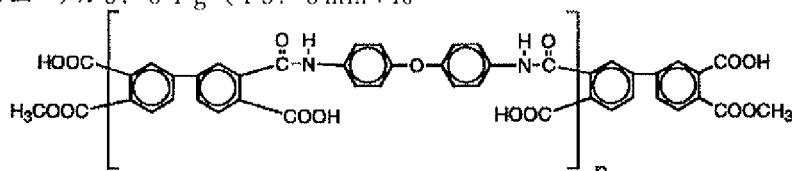
【0050】室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル1.05g(5.32mmol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄橙色透明溶液が得られた(溶質濃度35質量%)。この溶液の粘度を測定したところ、600ポイズであった。この溶液ポリテ

トラフルオロエチレンの粉末を、ポリイミド前駆体に対し2質量%添加し分散させた。これをステンレス製円筒金型にディスペンサーを用いて流延し、円筒の内径に対して0.4mm小さい外径を持つ円筒状ダイスを、円筒状金型の内面に添って落下させることでコーティングし

た。この金型を窒素雰囲気下で80℃から300℃まで段階的に昇温しながら5時間加熱イミド化を行った。得られた塗膜を金型から剥離して、ポリイミドシームレスチューブを得た。このポリイミドシームレスチューブの厚みは、80μmであり、その厚み公差は5、4μmであった。得られたポリイミドシームレスチューブを複写機の熱定着ユニットに装着して走行テストを行ったところ、500時間以上の安定走行を行うことができた。

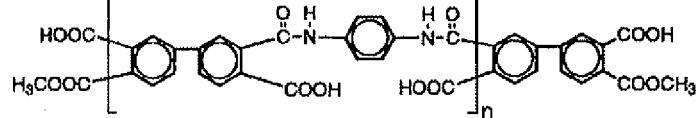
### 【0051】案例2

ジアミノジフェニルエーテル9.91g (4.9.5mmol)\*10



【0053】室温まで冷却した後、ジアミノジフェニルエーテル0.74g(3.7mmol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄橙色透明溶液が得られた(溶質濃度3.5質量%)。この溶液の粘度を測定したところ、700ボイズであった。この溶液ポリテトラフルオロエチレンの粉末を、ポリイミド前駆体に対し2質量%添加し分散させた。これをステンレス製円筒金型にディスペンサーを用いて流延し、円筒の内径に対して0.4mm小さい外径を持つ円筒状ダイスを、円筒状金型の内面に添って落下させることでコーティングした。この金型を窒素雰囲気下で80℃から300℃まで段階的に昇温しながら5時間加熱イミド化を行った。得られた塗膜を金型から剥離して、ポリイミドシームレスチューブを得た。このポリイミドシームレスチューブの厚みは、82μmであり、その厚み公差は8.6μmで※

厚みは、82  $\mu$ mであり、その厚み公差は8.6  $\mu$ mで※



【0056】室温まで冷却した後、パラフェニレンジアミン0.29g(2.7mmol)を加え、さらに1時間攪拌を続けたところ、均一な黄橙色透明溶液が得られた(溶質濃度3.5質量%)。この溶液の粘度を測定したところ、6.50ポイズであった。この溶液ポリテトラフルオロエチレンの粉末を、ポリイミド前駆体に対し2質量%添加し分散させた。これをステンレス製円筒金型にディスペンサーを用いて流延し、円筒の内径に対して0.4mm小さい外径を持つ円筒状ダイスを、円筒状金型の内面に添って落下させることでコーティングした。この金型を窒素雰囲気下で80℃から300℃まで段階的に昇温しながら5時間加熱イミド化を行った。得られた塗膜を金型から剥離して、ポリイミドシームレスチューブを得た。このポリイミドシームレスチューブの厚み

\* o 1) を、N, N-ジメチルアセトアミド 49. 2 g に溶解し、室温下で攪拌した。これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物 15. 7 (53. 2 mmol) を 1 分間で加え、室温下 2 時間攪拌した。メタノール 0. 36 g (11. 1 mmol) 及びジメチルアミノエタノール 0. 018 g を加え、70 °C 湯浴中で 2 時間攪拌し、下記式に示すカルボン酸を得た。

[0052]

【例 1.6】

※あった。得られたポリイミドシームレスチューブを複写機の熱定着ユニットに装着して走行テストを行ったところ、500時間以上の安定走行を行うことができた。

20 【0054】実施例3

パラフェニレンジアミン5. 47 g (50. 5 mmol) を、N, N-ジメチルアセトアミド40. 1 g に溶解し、室温下で攪拌した。これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物15. 7 (53. 2 mmol) を1分間で加え、室温下2時間攪拌した。メタノール0. 26 g (8. 1 mmol) 及びジメチルアミノエタノール0. 013 g を加え、70 °C湯浴中で2時間攪拌し、下記式に示すカルボン酸を得た。

【0055】

【化 17】

は、80  $\mu\text{m}$  であり、その厚み公差は7.5  $\mu\text{m}$  であった。得られたポリイミドシームレスチューブを複写機の熱定着ユニットに装着して走行テストを行ったところ、0.500時間以上の安定走行を行うことができた。

### 【0057】実施例4

実施例2で得られたポリイミド前躯体溶液にカーボンブラックを固形分に対し2質量%加え、混練機を用いて分散させた。これをステンレス製円筒金型にディスペンサーを用いて流延し、円筒の内径に対して0.4mm小さい外径を持つ円筒状ダイスを円筒状金型の内面に添って落下させることでコーティングした。この金型を窒素雰囲気下で80℃～300℃まで段階的に昇温しながら5時間加熱イミド化を行った。得られた塗膜を金型から剥離して、ポリイミドシームレスチューブを得た。このポリイミドチューブの外径は10mm、内径は6mmである。

リイミドシームレスチューブの厚みは8.5 μmであり、複写機の熱定着ユニットに装着して走行テストを行ったところ、500時間以上の安定走行を行うことができた。

【0058】比較例1

ジアミノジフェニルエーテル16.00 g (80.0 mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド157.1 gに溶解し、室温に保った。これにピロメリット酸二無水物17.44 g (80.0 mmol)を2時間にわたり徐々に加え、さらに6時間攪拌を続けて、均一な黄橙色透明溶液を得た。(溶質濃度1.8質量%)この溶液を実施例と同様の方法で得られたポリイミドシームレスチューブの厚みは4.0 μmであった。

【0059】比較例2

比較例1の溶液をステンレス製円筒金型にディスペンサーを用いて流延し、円筒の内径に対して1.0 mm小さい外径を持つ円筒状ダイスを、円筒状金型の内面に添って落下させることでコーティングした。この金型を窒素雰囲気下で80°Cから300°Cまで段階的に昇温しながら5時間加熱イミド化を行ったが、熱間にて溶液が流れてしまい、得られた塗膜の厚みは、4.5 μmであった。\*

\*【0060】比較例3

高粘度、高濃度の前駆体溶液を得るため、ジアミノジフェニルエーテル16.00 g (80.0 mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド78.03 gに溶解し、室温に保った。これにピロメリット酸二無水物17.44 g (80.0 mmol)を2時間にわたり徐々に加え、さらに6時間攪拌を続けて、均一な黄橙色透明溶液を得たが、この前駆体溶液は攪拌終了後12時間以内にゲル化し、流動性を失い、金型に塗布することが出来なくなつた。

【0061】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリイミドシームレスチューブは、厚くて厚み公差が少なく、良好な物性を有する。中でも、カーボンブラックを含有させたものは導電性を有し、帶電性の問題も解決される。したがつて、本発明のポリイミドシームレスチューブを複写機の熱定着ユニット等に用いた場合、走行が長期間にわたりより安定となる。本発明のポリイミドシームレスチューブの製造方法によれば、このようなポリイミドシームレスチューブを、生産性よく、しかも容易に製造することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

B 2 9 L 23:00

F I

データコード(参考)

B 2 9 L 23:00

F ターム(参考) 4F205 AA40 AA40A GA06 GB01  
 GC04 GN11 GN13 GW06  
 4J002 CM041 DA036 FD116 GM00  
 GQ00  
 4J043 PA02 PA04 PB08 PB14 PB15  
 QB26 RA35 SA06 SA52 SA54  
 SB01 TA14 TA22 TB01 UA121  
 UA122 UA131 UA132 UA141  
 UA151 UA212 UB011 UB021  
 UB051 UB052 UB121 UB122  
 UB131 UB152 UB221 UB302  
 XA15 XA16 XA19 XB02 YA06  
 YA13 YA28 ZA11 ZA44 ZB51